



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 64 641 A 1**

②① Aktenzeichen: 100 64 641.7
②② Anmeldetag: 22. 12. 2000
④③ Offenlegungstag: 27. 6. 2002

⑤① Int. Cl.⁷:
C 07 C 51/44
C 07 C 51/50
C 07 C 51/21
C 07 C 57/04
C 07 C 43/23
C 07 C 57/075
C 09 K 15/06
C 07 D 279/16

DE 100 64 641 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Hammon, Ulrich, Dr., 68165 Mannheim, DE; Nestler,
Gerhard, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE; Schröder,
Jürgen, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure
- ⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, durch heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation mindestens eines C₃-Vorläufers mit molekularem Sauerstoff, wobei man das anstehende Acrylsäure enthaltende Produktgasgemisch abkühlt und in der Folge entweder einer fraktionierenden Kondensation oder einem Rektifikationsprozeß unterwirft, wobei man im Kolonnenkopf oder im Bereich des Kolonnenkopfes der Rektifikations- beziehungsweise Kondensationskolonne(n) Phenothiazin und mindestens eine phenolische Verbindung einbringt.

DE 100 64 641 A 1

Beschreibung

- [0001] Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, durch heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation mindestens eines C₃-Vorläufers mit molekularem Sauerstoff wobei man das entstehende, Acrylsäure enthaltende Produktgasgemisch abkühlt und in der Folge entweder einer fraktionierenden Kondensation oder einem Rektifikationsprozeß unterwirft.
- [0002] Acrylsäure ist wegen ihrer Säurefunktion und der sehr reaktiven Doppelbindung ein wertvolles Monomer, das z. B. bei der Herstellung von Acrylsäureestern, Superabsorbent oder Polymerdispersionen, die beispielsweise als Klebstoff oder Anstrichdispersionen Anwendung finden, eingesetzt wird.
- [0003] Unter anderem ist Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation von C₃-Vorläufern der Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren bei erhöhter Temperatur erhältlich. Unter dem Begriff "C₃-Vorläufer" von Acrylsäure werden dabei solche chemischen Verbindungen zusammengefaßt, die formal durch Reduktion von Acrylsäure erhältlich sind. Bekannte C₃-Vorläufer von Acrylsäure sind z. B. Propan, Propen und Acrolein. Aber auch Verbindungen wie Propionaldehyd oder Propionsäure sind zu den C₃-Vorläufern zu zählen. Von ihnen ausgehend handelt es sich bei der heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation mit molekularem Sauerstoff wenigstens teilweise um eine oxidative Dehydrierung.
- [0004] Bei den erfindungsrelevanten heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidationen wird mindestens einer der genannten C₃-Vorläufer der Acrylsäure, in der Regel mit inerten Gasen wie z. B. Stickstoff, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und/oder Wasserdampf verdünnt, im Gemisch mit molekularem Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen sowie gegebenenfalls erhöhtem Druck über Übergangsmetallische Mischoxidkatalysatoren geleitet und oxidativ in ein Acrylsäure enthaltendes Produktgasgemisch umgewandelt.
- [0005] Absorption von Acrylsäure in hochsiedenden Lösemitteln ist z. B. in der DE-OS 22 41 714 und DE-A1 43 08 087 beschrieben. DE-OS 22 41 714 beschreibt die Verwendung von Estern aliphatischer oder aromatischer Mono- oder Dicarbonsäuren, die einen Schmelzpunkt von unter 30°C und einen Siedepunkt bei Normaldruck oberhalb von 160°C aufweisen.
- [0006] DE-A1 43 08 087 empfiehlt für die Abtrennung von Acrylsäure aus Reaktionsgasen der katalytischen Oxidation durch Gegenstromabsorption die Verwendung eines hochsiedenden Gemisches aus 0,1 bis 25 Gew.-% ortho-Dimethylphthalat bezogen auf ein Gemisch, bestehend aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl.
- [0007] Die Verfahren bestehen im wesentlichen darin, daß die im Reaktionsgasgemisch enthaltene Acrylsäure und die kondensierbaren Nebenprodukte im Lösemittel beziehungsweise Lösemittelgemisch weitgehend absorbiert werden, wofür bevorzugt eine Gegenstromabsorption eingesetzt wird, anschließend die leichtsiedenden Komponenten, z. B. niedrigsiedende Aldehyde, wie Acetaldehyd, Propionaldehyd oder Acrolein, Aceton, Essigsäure oder Propionsäure, teilweise gestrippt werden, wofür bevorzugt eine Gegenstromdesorption eingesetzt wird, und schließlich die Acrylsäure destillativ vom Lösemittel abgetrennt wird.
- [0008] In den obigen Anmeldungen wird als Stabilisator Phenothiazin empfohlen.
- [0009] Nachteilig bei den beschriebenen Verfahren ist, daß es bei der Abtrennung der Acrylsäure zur Polymerisatbildung kommt, die die Laufzeit der Trennvorrichtungen, also Kolonnen und Verdampfer, durch Bildung von Ablagerungen stark einschränkt.
- [0010] Es ist allgemein bekannt, daß Acrylsäure sehr leicht, besonders unter Einwirkung von Hitze, polymerisiert. Diese spontane Polymerisation ist hochexotherm und extrem gefährlich (siehe z. B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed, 1999 Electronic Release, Kapitel: Acrylic Acid and Derivatives). So ist beispielsweise sogar beim Schmelzen von Acrylsäure (Schmelzpunkt 13,5°C) eine lokale Überhitzung zu vermeiden.
- [0011] Vor allem bei der Herstellung und der destillativen Reinigung ist Acrylsäure Temperaturen ausgesetzt, die leicht eine unerwünschte Polymerisation auslösen können. Diese Polymerisatbildung führt dann zu einer Belegung der Wärmetauscherflächen und Kolonnenböden, dem sogenannten Fouling, sowie zu einem Verstopfen von Leitungen, Pumpen, Ventilen etc. (EP-A 522 709, Seite 2, Zeilen 9-18; US 5 171 888, Spalte 1, Zeilen 19-38).
- [0012] Die Folge sind teure Abstellungen und aufwendige Reinigungsoperationen, wie z. B. das in der DE-A 195 36 179 beschriebene Kochen mit basischen Lösungen, die anschließend aufwendig entsorgt werden müssen.
- [0013] In der EP-A1 041 062 wird versucht, die Bildung von Polymerisat bei der destillativen Reinigung dadurch zu verhindern, daß das zu reinigende, acrylsäurehaltige Gemisch nicht mehr als 2000 ppm, bezogen auf Acrylsäure, an C₂-C₄-Aldehyden und Aceton enthält.
- [0014] Zur Reduzierung der Polymerisation wird allgemein die Verwendung verschiedener Inhibitoren beziehungsweise Inhibitorsysteme vorgeschlagen.
- [0015] Besonders empfohlen werden unter anderem N-Oxyl-Verbindungen (z. B. 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl, 4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl, 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl, 4,4',4''-Tris(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl)-phosphit, 3-Oxo-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidin-N-oxyl), aromatische Amine (z. B. Derivate des Diphenylamins oder Phenothiazin), Phehole (z. B. Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether) oder Gemische aus Nitroxylradikalen und Diheterosubstituierten Benzolderivaten mit mindestens einem übertragbaren Wasserstoffatom, aus N-Oxyl-Verbindungen, Phenolen und Phenothiazin oder aus Phenothiazin und sterisch gehinderten Aminen (siehe z. B. EP-A 620 206, EP-A 765 856 und dort zitierte Literatur).
- [0016] Gesucht wurde ein einfaches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung der Acrylsäure mit verringerter Polymerisationsproblematik.
- [0017] Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, durch heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation mindestens eines C₃-Vorläufers mit molekularem Sauerstoff, wobei man das entstehende, Acrylsäure enthaltende Produktgasgemisch abkühlt in der Folge entweder einer fraktionierenden Kondensation oder einem Rektifikationsprozeß unterwirft, wenn man im Kolonnenkopf oder im Bereich des Kolonnenkopfes der Rektifikations- beziehungsweise Kondensationskolonne(n) Phenothiazin und mindestens eine phenolische Verbindung einbringt

[0018] Stabilitätsversuche (s. Bsp. 1, Tabelle 1) konnten die besondere Wirksamkeit der empfohlenen bekannten Gemische aus N-Oxyl-Verbindungen, Phenothiazin und/oder Phenolen im Falle der Stabilisierung von reiner Acrylsäure bestätigen.

[0019] Überraschenderweise wurden jedoch andere Ergebnisse bei der kontinuierlich betriebenen Aufreinigung der Acrylsäure aus einem hochsiedenden Lösungsmittelgemisch erzielt (s. Bsp. 2). Das bei den stationären Stabilitätstests (Bsp. 1) nur mäßig wirksame Stabilisatorgemisch aus Hydrochinonmonomethylether und Phenothiazin lieferte dabei die besten Ergebnisse. Dies ist umso überraschender, da allgemein bekannt ist, Hydrochinonmonomethylether wäre nur bei Raumtemperatur und nur in Gegenwart von Sauerstoff als Polymerisationsinhibitor wirksam (Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, Vol. 23, 1505-1515 (1985)).

[0020] Demgegenüber wird die Wirkung von 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl im stationären Stabilitätstest im kontinuierlichen Betrieb nicht erreicht (siehe Beispiel 4).

[0021] Diese Wirkung wird noch verstärkt durch eine optionale Zugabe mindestens eines Metallsalzes.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen wie folgt durchgeführt:

Das Produktgasgemisch ist in an sich bekannter Weise durch eine heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidation von mindestens einem C₃-Vorläufer der Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff bei erhöhter Temperatur erhältlich.

[0023] Dazu wird bei der Herstellung der Acrylsäure in der Regel das Ausgangsgas mit unter den gewählten Reaktionsbedingungen inerten Gasen wie z. B. Stickstoff (N₂), CO₂, gesättigten C₁-C₆-Kohlenwasserstoffen und/oder Wasserdampf verdünnt und im Gemisch mit molekularem Sauerstoff (O₂) oder einem sauerstoffhaltigen Gas bei erhöhten Temperaturen (üblicherweise 200 bis 450°C) sowie gegebenenfalls erhöhtem Druck über feste, Übergangsmetallische (z. B. Mo und V beziehungsweise Mo, W, Bi und Fe enthaltende) Mischoxidkatalysatoren geleitet und oxidativ in die Acrylsäure umgewandelt. Diese Umsetzungen können mehrstufig oder einstufig durchgeführt werden.

[0024] Bevorzugt wird das erfindungsgemäß eingesetzte Produktgasgemisch aus der Partialoxidation von Propan oder Propen und/oder Acrolein erhalten.

[0025] Das heiße Produktgasgemisch weist in der Regel eine Temperatur zwischen 200 und 400°C auf und kann in an sich bekannter Weise auf eine Temperatur zwischen 100 und 180°C abgekühlt werden. Die Kühlung kann dabei teilweise oder vollständig indirekt, z. B. mit Rohrbündel- oder Plattenwärmetauschern mit einem geeigneten Kühlmedium, erfolgen, hauptsächlich erfolgt sie jedoch in der Regel durch direkte Kühlung mit einer hochsiedenden Flüssigkeit in einem Quench, dem gegebenenfalls ein Vorquench vorgeschaltet sein kann.

[0026] Die Temperatur der Quenchflüssigkeit beträgt normalerweise 70 bis 200°C, häufig 100 bis 150°C.

[0027] Geeignete Kühlmedien in Wärmetauschern für die indirekte Kühlung oder für die Rückkühlung der Quenchflüssigkeit sind Luft bei entsprechenden Luftkühlern und Kühlflüssigkeiten, insbesondere Wasser, bei den anderen Kühlvorrichtungen.

[0028] Als Quenchvorrichtung können alle im Stand der Technik für diesen Zweck bekannten Vorrichtungen (z. B. Sprühkühler, Venturiwäscher, Blasensäulen oder sonstige Apparate mit berieselten Oberflächen) eingesetzt werden, wobei vorzugsweise Venturi-Wäscher oder Sprühkühler verwendet werden.

[0029] Als hochsiedende Flüssigkeit kann dabei zumindest teilweise ein hochsiedende Stoffe enthaltender Ablauf des Rektifikationsprozesses, gegebenenfalls nach Destillation, (siehe unten) verwendet werden oder ein an sich bekanntes Absorptionsmittel zur Abtrennung von Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch. Bei Letzterem kann es sich beispielsweise um Tri-(n-Butyl)-Phosphat handeln (US 4 219 389) oder um ein Gemisch aus Diphenylether und Biphenyl (siehe z. B. DE-PS 21 36 396), beispielsweise im Gewichtsverhältnis von 10 : 90 bis 90 : 10, oder um ein solches Gemisch, dem zusätzlich 0,1 bis 25 Gew.-% mindestens eines ortho-Phthalsäureesters, wie z. B. ortho-Phthalsäuredimethylester, ortho-Phthalsäurediethylester oder ortho-Phthalsäuredibutylester, zugesetzt sind, oder um Wasser.

[0030] Hochsiedend bedeutet hier höher als Acrylsäure siedend, also höher als 141°C bei Normaldruck siedend, bevorzugt mindestens bei 151°C bei Normaldruck siedend.

[0031] Die so erhaltene, Acrylsäure enthaltende Flüssigkeit wird rektifiziert, also einem Rektifikationsprozeß zugeführt, der aus mindestens einer Rektifikationskolonne besteht.

[0032] In diesem Rektifikationsprozeß wird die in der Flüssigkeit enthaltene Acrylsäure als Mittelsieder im wesentlichen von höher- und niedriger siedenden Komponenten abgetrennt.

[0033] Die höhersiedenden Komponenten (Schwersieder) umfassen im wesentlichen die oben angeführte hochsiedende Flüssigkeit, sowie die Komponenten, die bei Normaldruck einen Siedepunkt oberhalb der Mittelsieder, also beispielsweise oberhalb von 151°C und insbesondere oberhalb von 141°C, aufweisen. Dies können beispielsweise polymere Acrylsäure, Michael-Additionsprodukte der Acrylsäure, wie Di-, Tri- und Tetraacrylsäure usw., höhere Mono- und Dicarbonsäuren sowie deren Anhydride und Stabilisatoren sein, sowie selbstverständlich auch unvollständig abgetrennte, niedriger siedende Komponenten.

[0034] Die niedriger siedenden Komponenten (Leichtsiederfraktion, Sauerwasser) umfassen im wesentlichen diejenigen Komponenten, die bei Normaldruck einen Siedepunkt unterhalb der Mittelsiederfraktion, beispielsweise im Temperaturintervall von etwa 30 bis 120°C, insbesondere 30 bis 131°C aufweisen. Daneben liegen selbstverständlich auch unvollständig abgetrennte Komponenten außerhalb dieses Temperaturintervalls vor und solche, die mit dem enthaltenen Wasser ausgewaschen wurden. Diese Leichtsiederfraktion kann teilweise auf den Kopf der Kolonne zurückgeführt und teilweise, aber auch vollständig ausgeschleust werden. Sie besteht in der Regel aus

80-95 Gew.-% Wasser

5-15 Gew.-% Essigsäure

1-5 Gew.-% Acrylsäure

0,05-1 Gew.-% Aldehyde (Acrolein, Formaldehyd)

[0035] Die nicht kondensierbaren Bestandteile des Produktgasgemisches, also solche mit einem Siedepunkt bei Normaldruck unter ca. 30°C und beispielsweise solche, die durch die gasförmigen Bestandteile ausgestrippt werden, beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff, Propan, Propen, beziehungsweise Kohlenmonoxid, Kohlendioxid etc., können beispielsweise am Kopf der Kolonne oder über ein Quenchsystem ausgeschleust oder, gegebenenfalls nach einer Reinigung,

zumindest zum Teil als Kreisgas in die Gasphasenoxidation rückgeführt werden, wenn sie nicht bereits im wesentlichen im Absorptionsschritt (siehe oben) entfernt wurden.

[0036] Wird die Acrylsäure gasförmig der Rektifikationskolonne zugeführt, so liegt die Temperatur im Sumpf der Kolonne in typischer Weise bei 90 bis 130°C, die Kopf­temperatur hängt von der Art der Ausschleusung der Leichtsieder ab. Erfolgt diese Abtrennung über einen Seitenabzug so beträgt sie normalerweise 15 bis 70°C, häufig 20 bis 50°C. Erfolgt die Abtrennung über einen Quench, der z. B. mit Sauerwasser betrieben werden kann, so beträgt sie in der Regel 50–90°C, vorzugsweise 60–80°C.

[0037] Die Entnahmetemperatur der Rohacrylsäure im Seitenabzug liegt meist bei 80 bis 110°C.

[0038] Die Rückführtemperatur des Sauerwassers in die Kolonne liegt in der Regel bei 25 bis 35°C.

[0039] Die Rektifikationskolonne, die in diesem Fall als fraktionierende Kondensation betrieben wird, wie z. B. in der deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen 100 53 086.9 oder der DE-A 197 40 253 beschrieben, wird beispielsweise bei einem Druck zwischen 500 und 1200 hPa betrieben, bevorzugt zwischen 800 und 1100 hPa und besonders bevorzugt bei Atmosphärendruck.

[0040] Wird die Acrylsäure dagegen in einem Absorptionsmittel gelöst der Rektifikationskolonne zugeführt, so erfolgt die destillative Isolierung der Acrylsäure vorzugsweise folgendermaßen:

In dem Zulauf ist Acrylsäure in der Regel zu 5 bis 30 Gew.-% enthalten, bevorzugt zu 10 bis 20 Gew.-%.

[0041] Grundsätzlich eignen sich alle Kolonnen mit trennwirksamen Einbauten als Rektifikationskolonnen. Als Kolonneneinbauten kommen alle gängigen Einbauten in Betracht, insbesondere Böden, Packungen und/oder Füllkörper. Von den Böden sind Glockenböden, Siebböden, Ventilböden, Thormannböden und/oder Dual-Flow-Böden oder beliebige Kombinationen davon bevorzugt.

[0042] Vorzugsweise erfolgt die Rektifikation in einer Bodenkolonne mit beispielsweise 25 bis 50 Böden, bevorzugt mit 30 bis 40 Böden, mit außenliegenden Umlaufverdampfern, wobei der Zulauf in der Regel im unteren Viertel der Kolonne liegt.

[0043] Die Acrylsäure wird flüssig über einen Seitenabzug in der oberen Hälfte der Kolonne ausgeschleust. Die noch vorhandenen Leichtsieder (z. B. Wasser, Essigsäure) werden gasförmig über den Kopf der Kolonne abgetrennt und kondensiert, wobei ein Teil des Kondensats als Rücklauf wieder in die Kolonne zurückgeführt werden kann.

[0044] Die destillative Abtrennung der Acrylsäure erfolgt vorzugsweise bei vermindertem Druck. Es wird zweckmäßigerweise bei einem Kopfdruck von höchstens 500 hPa, üblicherweise bei 10–200 hPa, vorzugsweise bei 10–100 hPa gearbeitet. In entsprechender Weise betragen die zugehörigen Temperaturen im Sumpf der Kolonne in der Regel 100–230°C und am Kolonnenkopf 30–80°C.

[0045] Um den Trennprozeß zu unterstützen und zur Stabilisierung kann die Rektifikationskolonne mit einem sauerstoffhaltigen Gas, bevorzugt mit Luft, durchströmt werden.

[0046] Die als Mittelsiederfraktion entnommene Rohacrylsäure, die im wesentlichen die Komponenten umfaßt, die bei Normaldruck einen Siedepunkt im Temperaturintervall beispielsweise von 120 bis 160°C, insbesondere im Bereich von $\pm 10^\circ\text{C}$ um den des Wertproduktes Acrylsäure, d. h. etwa 131 bis 151°C, aufweisen, wird entweder direkt verestert oder zum Zwecke der Weiterreinigung einer Kristallisation zugeführt, so daß Kolonne und Kristallisation gemeinsam den Reinigungsprozeß darstellen, wobei in diesem Falle die anfallende Mutterlauge vorteilhaft wieder der Kolonne als Rücklauf zugeführt wird, bevorzugt unterhalb des Abzugs der Mittelsiederfraktion.

[0047] Solche als Mittelsieder entnommene Rohacrylsäure enthält neben Acrylsäure in der Regel noch

0,1 bis 2 Gew.-% Niedere Carbonsäuren, zum Beispiel Essigsäure

0,5 bis 5 Gew.-% Wasser

0,05 bis 1 Gew.-% niedermolekulare Carbonylverbindungen, wie z. B. Furfural, Formaldehyd, Acrolein, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Aceton

0,01 bis 1 Gew.-% Maleinsäure und/oder deren Anhydrid 1 bis 500 Gew. ppm Stabilisator,

jeweils bezogen auf das Gewicht der Rohacrylsäure.

[0048] Die Kristallisation wird in der Regel ohne Zusatz eines Lösungsmittels, insbesondere ohne Zusatz eines organischen Lösungsmittels durchgeführt. Das zu verwendende Kristallisationsverfahren unterliegt keiner Beschränkung. Die Kristallisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, einstufig oder mehrstufig bis zu nahezu beliebigen Reinheitsgraden durchgeführt werden. Bei Bedarf kann der kristallisativ zu reinigenden Rohacrylsäure vor einer Kristallisation Wasser zugesetzt werden (bezogen auf die enthaltene Menge an Acrylsäure bis zu 10 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%). Ein solcher Zusatz erleichtert die Abtrennung von in der Rohacrylsäure als Nebenprodukt enthaltener niederer Carbonsäure, wie z. B. Essigsäure, da diese im Beisein von Wasser in geringerem Ausmaß in die Acrylsäurekristalle eingebaut wird. Außerdem mindert ein Beisein von Wasser die Verkrustungsneigung im Kristaller.

[0049] Die so erhaltene Rein-Acrylsäure enthält in der Regel deutlich weniger der oben für die Roh-Acrylsäure angegebenen Verunreinigungen, beispielsweise bis zu insgesamt 2000 Gew. ppm.

[0050] Die Stabilisierung der Kolonne erfolgt durch Zugabe einer Stabilisatorlösung in einem geeigneten Lösemittel im Bereich des Kolonnenkopfes.

[0051] Dies umfaßt hier die Zugabe der Stabilisatorlösung in den genannten Rücklauf oder direkt in die Kolonne. Dabei wird der mit Stabilisatorlösung versehene Strom oder die direkte Einspeisung der Stabilisatorlösung in die Kolonne im Bereich des Kolonnenkopfes zugeführt, was beispielsweise den Bereich des oberen Viertels der Trennstufen, bevorzugt die oberen 20% und besonders bevorzugt die oberen 15% umfaßt. Weiterhin kann der Bereich des Kolonnenkopfes auch eine Kühlvorrichtung, z. B. Quench oder Kondensator, zur Abkühlung der Leichtsieder bedeuten, in die ebenfalls Stabilisatorlösung eindosiert werden kann, sowie selbstverständlich auch der Kolonnenkopf selbst.

[0052] Die Zugabe der Stabilisatorlösung kann an einer Stelle oder an mehreren Stellen im Bereich des Kolonnenkopfes erfolgen, wobei die Zusammensetzung der an den verschiedenen Stellen der Kolonne zugeführten Stabilisatorlösung gleich oder verschieden sein kann.

[0053] Als Stabilisatoren werden dabei solche Verbindungen verstanden, die die Polymerisation von Acrylsäure oder Methacrylsäure verzögern und/oder hemmen. Dies können beispielsweise Inhibitoren sein.

- [0054] Die Stabilisierung erfolgt erfindungsgemäß mit Phenothiazin und mindestens einer phenolischen Komponente.
- [0055] Bei der phenolischen Komponente kann es sich z. B. um ein Alkylphenol, beispielsweise 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 6-tert.-Butyl-2,4-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2-Methylhydrochinon oder 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol), um ein Hydroxyphenol, beispielsweise Hydrochinon, Brenzcatechin oder Benzochinon, um ein Aminophenol, wie z. B. para-Aminophenol, um ein Nitrosophenol, wie z. B. para-Nitrosophenol, oder um ein Methoxyphenol, beispielsweise 4-Methoxyphenol, Mono- oder Di-tert.-Butyl-4-methoxyphenol handeln. Vorzugsweise wird 4-Methoxyphenol (Hydrochinonmonomethylether) eingesetzt.
- [0056] Phenothiazin und die phenolische Komponente können gemeinsam im Gemisch oder getrennt voneinander zudosiert werden, bevorzugt als Lösungen.
- [0057] Die Stabilisatormenge wird so gewählt, daß die Phenothiazin-Konzentration in der isolierten Acrylsäure 50–1000 Gew. ppm, vorzugsweise 100–600 Gew. ppm, und die Konzentration an der phenolischen Komponente 10–1000 Gew. ppm, vorzugsweise 50–500 Gew. ppm, beträgt.
- [0058] Als Lösungsmittel geeignet sind sowohl im System enthaltene als auch systemfremde Komponenten, bevorzugt im System enthaltene. Beispielsweise können die Stabilisatoren in Acrylsäure, Wasser, wäßriger Acrylsäurelösung oder dem anfallenden Sauerwasser gelöst werden, bevorzugt in Acrylsäure oder Sauerwasser.
- [0059] Die Konzentration der Lösung beträgt bei Phenothiazin 0,1–1 Gew.-% und bei den phenolischen Komponenten 0,01–1 Gew.-% in einem geeigneten Lösungsmittel.
- [0060] Optional kann als Stabilisator noch mindestens ein Metallsalz zugegeben werden. Dies kann beispielsweise ein Mangan-, Cer- oder Kupfersalz, bevorzugt Manganacetat, Ceracetat, Kupferacetat, Kupferdimethyldithiocarbamat, Kupferdiethyldithiocarbamat, Kupferdiäthyldithiocarbamat und/oder Kupfersalicylat umfassen. Besonders bevorzugt ist Manganacetat.
- [0061] Das Metallsalz kann in einem geeigneten der oben genannten Lösungsmittel gelöst und zusammen mit oder getrennt von im Bereich des Kolonnenkopfes zudosiert werden.
- [0062] Die Zugabe des Metallsalzes kann an jedem beliebigen Punkt in der gesamten Kolonne erfolgen, beispielsweise unterhalb des Abzuges der Acrylsäure und/oder am Kopf der Kolonne.
- [0063] Das Metallsalz wird im allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-% bezogen auf die hinzugefügte Phenothiazinmenge zugegeben, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%.
- [0064] Das Metallsalz wird in einem geeigneten der oben genannten Lösungsmittel zugegeben, bevorzugt in Wasser, Sauerwasser, wäßriger Acrylsäure oder Acrylsäure. Die Konzentration in der Lösung beträgt in der Regel 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 0,1 Gew.-%.
- [0065] Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Abwesenheit von N-Oxylverbindungen durchgeführt, d. h. solche Verbindungen, die eine wenigstens eine > N-O-Gruppe aufweisen, wie z. B. die eingangs erwähnten N-Oxylverbindungen. Dies bedeutet, daß in der Rektifikationskolonne keine N-Oxylverbindungen nachweisbar sind.
- [0066] In einer bevorzugten Ausführungsform bei der Verwendung eines der genannten Absorptionsmittel als hochsiedender Flüssigkeit im Quench abgekühlte, Acrylsäure enthaltende Reaktionsgasgemisch einem Absorptionsprozeß mit der hochsiedenden Flüssigkeit unterworfen. Dieser Absorptionsprozeß kann sowohl im Gleichstrom als auch im Gegenstrom, bevorzugt im Gegenstrom erfolgen.
- [0067] Geeignet für einen solchen Absorptionsprozeß sind die an sich bekannten Apparate, wie z. B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (6th ed, 1999 Electronic Release. Kapitel: Absorption) beschrieben, beispielsweise Kolonnen mit Glocken-, Thormann-, Ventil- oder Siebböden, mit geordneten oder ungeordneten Packungen und/oder Schüttungen, Venturiwäscher oder Filmwäscher, bevorzugt werden Bodenkolonnen verwendet.
- [0068] Der Absorptionsprozeß wird im allgemeinen bei einer Kopftemperatur von 15 bis 50°C und einer Sumpftemperatur von 120 bis 180°C durchgeführt.
- [0069] Da bei dem Absorptionsprozeß nicht kondensierbare Bestandteile über Kopf abgetrennt werden, gelangen diese nicht mehr in den nachfolgenden Rektifikationsprozeß, so daß diese dort nicht oder nur in geringem Maß anfallen.
- [0070] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der acrylsäurehaltige, flüssige Austrag des Absorptionsprozesses zusätzlich einem Desorptionsprozeß unterworfen, in dem Leichtsieder, wie niedrigsiedende Aldehyde, wie Acetaldehyd, Propionaldehyd oder Acrolein, Aceton, Essigsäure oder Propionsäure, zumindest teilweise abgetrennt werden. In der Regel beträgt nach der Desorption der Gesamtgehalt an niederen Aldehyden und Aceton höchstens 10000 Gew. ppm, bevorzugt höchstens 5000 Gew. ppm.
- [0071] Dazu wird die acrylsäurehaltige Lösung im Gleich- oder Gegenstrom, bevorzugt im Gegenstrom zur Desorption der Leichtsieder mit einem Gas behandelt.
- [0072] Als Gas kann dazu ein unter den Reaktionsbedingungen reaktionsträges Gas verwendet werden.
- [0073] Die Desorption kann sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Sauerstoff (O₂) durchgeführt werden. Führt man sie in Anwesenheit von Sauerstoff aus, so ist ein sauerstoffhaltiges Gas verwendbar, in dem der Sauerstoff gegebenenfalls mit einem reaktionsträgen Gas wie Kohlenstoffdioxid (CO₂), Stickstoff (N₂) oder Edelgasen, wie z. B. Helium oder Argon, oder Gemischen davon verdünnt wird. Bevorzugt wird Stickstoff zur Verdünnung verwendet.
- [0074] Der Sauerstoffanteil am sauerstoffhaltigen Gas kann zwischen 1 und 100 Vol% betragen, bevorzugt zwischen 2 und 80 Vol% besonders bevorzugt zwischen 5 und 50 Vol% und insbesondere zwischen 10 und 30 Vol%.
- [0075] In einer bevorzugten Ausführungsform wird Luft als sauerstoffhaltiges Gas verwendet.
- [0076] Führt man das Verfahren in Abwesenheit von Sauerstoff aus, so sind beliebige der oben aufgeführten reaktionsträgen Gase einzeln oder im Gemisch verwendbar, bevorzugt wird das Verfahren jedoch in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gases durchgeführt. Geeignet für einen solchen Desorptionsprozeß sind die an sich bekannten Apparate, wie z. B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (6th ed, 1999 Electronic Release. Kapitel: Absorption) beschrieben, beispielsweise Kolonnen mit Glocken-, Thormann-, Ventil- oder Siebböden, mit geordneten oder ungeordneten Packungen und/oder Schüttungen, Venturiwäscher, Filmwäscher, Stripp- oder Flashapparate, bevorzugt werden Bodenkolonnen, Stripp- oder Flashapparate verwendet.
- [0077] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein hochsiedende Stoffe enthaltender Ablauf des Rektifi-

kationsprozesses, wie z. B. die Schwersieder, einer Rückspaltung unterworfen.

[0078] Dazu werden die im Rektifikationsprozeß abgetrennten Schwersieder einer thermischen und/oder katalytischen Spaltung unterworfen, wie beispielsweise in US 4 317 926, DE-C2 24 07 236 und US 3 086 046 sowie in der WO 00/53560 beschrieben, wobei die oligomeren Acrylsäuren auf bekannte Weise in Acrylsäure gespalten werden. Die

5 Spaltprodukte werden vorteilhaft wieder dem Rektifikationsprozeß zugeführt.

[0079] Oligomere Acrylsäuren sind dabei Michael-Addukte von Acrylsäure, gegebenenfalls mehrfach, an sich selbst und nicht durch radikalische Polymerisation entstehende Acrylsäurepolymere.

[0080] Polymere entstehen durch eine im wesentlichen radikalische Polymerisation unter Ausbildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungen. Diese Produkte sind in der Regel nicht rückspaltbar. Die bei einer solchen Spaltung, beispielsweise nach der Lehre der WO 00/53560 und der darin zitierten Literatur, rückgespaltenen Produkte können in den erfindungsgemäßen Prozeß an beliebigen Stellen eingeleitet werden, bevorzugt in den Rektifikationsprozeß, besonders bevorzugt dort zusammen mit dem Zulauf in die Rektifikationskolonne.

[0081] Der der Rückspaltung zugeführte Strom kann, gegebenenfalls unter Zusatz von saurem Katalysator, zur Rückspaltung der enthaltenen Oligomere thermisch behandelt werden. Dazu sind als saure Katalysatoren beispielsweise Schwefelsäure, organische Sulfonsäuren, wie z. B. para-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Xylolsulfonsäure oder Dodecylbenzolsulfonsäure, saure Ionentauscher oder saure Metalloxide geeignet.

[0082] Die Temperatur in der Rückspaltung beträgt im allgemeinen 100 bis 220°C, bevorzugt 120 bis 200°C, besonders bevorzugt 140 bis 180 °C und insbesondere 150 bis 180°C.

[0083] Die Abtrennung der Leichtsieder kann durch das Durchleiten eines unter den Reaktionsbedingungen im wesentlichen inerten Gasstromes (Strippen), wie z. B. Stickstoff, Wasserdampf, aber auch ein sauerstoffhaltiges Gas, wie z. B. Luft, unterstützt werden.

[0084] Der verbleibende Rückstand kann beispielsweise teilweise ausgeschleust, destilliert oder nochmals einer Rückspaltung unterworfen werden.

[0085] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein hochsiedende Stoffe, insbesondere ein eines der genannten Absorptionsmittel enthaltender Ablauf des Rektifikationsprozesses einer Destillation unterworfen. Besonders bevorzugt wird dieser Ablauf einer Destillation unterworfen, wie sie in der zeitgleichen Anmeldung "Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure" der BASF AG mit dem gleichen Anmeldetag wie die vorliegende Anmeldung beschrieben ist.

[0086] Dazu wird der Ablauf in einen Destillationsapparat geleitet und aus diesem gasförmig ein Leichtsiederstrom entnommen, der neben Acrylsäure und/oder dem vorhandenen Absorptionsmittel noch weitere Komponenten, wie beispielsweise Diacrylsäure oder Stabilisator, enthalten kann.

[0087] Dieser Leichtsiederstrom kann, gegebenenfalls nach Kondensation und gegebenenfalls noch weiterer Abkühlung, dem Aufarbeitungsprozeß an beliebigen Stellen zugeführt werden, beispielsweise dem Quench-, Absorptions- oder Rektifikationsprozeß, bevorzugt dem Quench- oder Absorptionsprozeß, besonders bevorzugt dem Absorptionsprozeß.

35 [0088] Als Destillationsapparat geeignet sind sämtliche dem Fachmann bekannte Destillationsapparate, z. B. Umlaufverdampfer, Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer, Wischblattverdampfer, gegebenenfalls jeweils mit aufgesetzten Rektifikationskolonnen sowie Strippkolonnen.

[0089] Zusätzlich kann ein Strippstrom angelegt werden, z. B. mit Stickstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gas, bevorzugt mit Luft.

40 [0090] Der Destillationsapparat kann bei Temperaturen zwischen 80 und 350°C, bevorzugt zwischen 100 und 280°C, besonders bevorzugt zwischen 120 und 200°C und insbesondere zwischen 130 und 200°C und unabhängig davon bei Drücken zwischen 5 und 2000 hPa, bevorzugt zwischen 5 und 1200 hPa, besonders bevorzugt zwischen 20 und 500 hPa, ganz besonders bevorzugt zwischen 50 und 400 hPa und insbesondere zwischen 50 und 300 hPa betrieben werden.

[0091] Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

45

Beispiel 1

[0092] Die in Tabelle 1 aufgeführten Stabilisatoren wurden in stabilisatorfreier Acrylsäure (2 × destilliert) gelöst und 20 ml der Lösung unter Luft in einem verschlossenen 50 ml Prüfgefäß, das vollkommen in ein Heizbad eingetaucht war, bei 120°C gelagert. Bestimmt wurde die Zeit bis zur eintretenden Polymerisation (Induktionsperiode).

50

55

60

65

Tabelle 1

Stabilisator	Menge (Gew. ppm)	Induktionsperiode [min]
MEHQ	60	43
PTZ	60	204
HT	60	195
MEHQ/HT	30/30	200
PTZ/HT	30/30	165
PTZ/MEHQ	30/30	125
PTZ/MEHQ/HT	20/20/20	255

MEHQ: Hydrochinonmonomethylether
PTZ: Phenothiazin
HT: 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl

Beispiel 2

[0093] Durch katalytische Gasphasenoxidation von Propen beziehungsweise Acrolein gemäß DE-A 43 02 991 wurde ein Acrylsäure enthaltendes Reaktionsgemisch erzeugt. 2,2 Nm³/h dieses Reaktionsgemisches wurden in einem Gaskühler (Quench) durch Einspritzen eines Kühlmittelgemisches, das aus dem Sumpf der Rektifikationskolonne (siehe unten) entnommen wurde, aus 58,8 Gew.-% Diphenylether, 21,2 Gew.-% Diphenyl und 20 Gew.-% o-Dimethylphthalat auf 170°C gekühlt. Diese auf 170°C abgekühlten Reaktionsgase wurden unterhalb des ersten Bodens in eine Glockenbodenkolonne mit 27 Böden geleitet und dem Gegenstrom von 3 l/h des gleichfalls aus 58,8 Gew.-% Diphenylether, 21,2 Gew.-% Diphenyl und 20 Gew.-% o-Dimethylphthalat zusammengesetzten, am Kolonnenkopf mit einer Temperatur von 45°C aufgegebenen, Absorptionsmittels ausgesetzt. Der Ablauf der Absorptionskolonne wurde in einem Wärmetauscher indirekt auf 105°C erwärmt und auf den Kopf einer Desorptionskolonne gegeben, die als Glockenbodenkolonne mit 20 Böden ausgeführt war. In der Desorptionskolonne wurden im Vergleich zu Acrylsäure leichtsiedende Komponenten, z. B. Essigsäure und Aldehyde, durch Strippen mit Stickstoff (400 l/h, Gegenstrom) weitgehend aus dem Gemisch entfernt, der Restgehalt betrug 0,2 Gew.-% Essigsäure und 0,15 Gew.-% Aldehyde. Der Ablauf der Desorptionskolonne enthielt 15,4 Gew.-% Acrylsäure.

[0094] Dieser wurde mit einer Temperatur von 25°C in einer Menge von 3 l/h zwischen dem fünften und sechsten Boden (vom Verdampfer aus gezählt) in eine 20 Glockenböden umfassende, luftdurchströmte Rektifikationskolonne geleitet.

[0095] Die Rektifikationskolonne wurde mit einer Sumpftemperatur von 160°C und einem Sumpfdruck von 130 mbar sowie einem Kopfdruck von 80 mbar betrieben. Zwischen dem fünfzehnten und sechzehnten Boden (vom Verdampfer aus gezählt) wurden über Seitenabzug pro Stunde 1500 ml Acrylsäure flüssig in einer Reinheit von 99,7 Gew.-% kontinuierlich entnommen, wobei unmittelbar unterhalb des Seitenabzugs 970 ml/h der ausgeschleusten Acrylsäure wieder der Kolonne zugeführt wurden. Das dampfförmige Kopfprodukt wurde kondensiert (600 ml/h), mit 100 ml/h einer Lösung von Phenothiazin (5 g/l) und Hydrochinonmonomethylether (2 g/l) in Acrylsäure versetzt und bis auf 60 ml/h oberhalb des obersten Kolonnenbodens wieder in die Rektifikationskolonne zurückgeführt.

[0096] Das ausgeschleuste Kopfprodukt (60 ml/h) wurde wieder dem Ablauf der Absorptionskolonne zugegeben.

[0097] Ein Teil des stabilisatorhaltigen Kolonnensumpfes wurde entnommen und teilweise, nach Abkühlung, als Absorptionsmittel in der vorhergehenden Absorption verwendet, der Rest wurde ausgeschleust.

[0098] Die Betriebsdauer der Rektifikationskolonne betrug mindestens 700 Stunden. Der Verdampfer war nur leicht belegt.

Beispiel 3 (Vergleich)

[0099] Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren. Die Stabilisierung erfolgte mit 100 ml/h einer Lösung von 7 g/l Phenothiazin in Acrylsäure. Die Destillation mußte nach 400 Stunden Betriebsdauer wegen Polymerisatbildung im Verstärkerteil und starkem Fouling im Abtriebsteil der Kolonne abgebrochen werden. Der Verdampfer war stark belegt.

Beispiel 4 (Vergleich)

[0100] Es wurde wie in Bsp. 2 verfahren. Die Stabilisierung erfolgte mit 100 ml/h einer Lösung von 5 g/l Phenothiazin, 1 g/l Hydrochinonmonomethylether und 1 g/l 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl in Acrylsäure.

[0101] Die Destillation mußte nach ca. 500 Stunden Betriebsdauer wegen Polymerisatbildung im Verstärkerteil und der Bildung eines schwarzen Belags im Abtriebsteil der Kolonne abgebrochen werden. Der Verdampfer war stark belegt.

Beispiel 5 (Vergleich)

[0102] Es wurde wie in Bsp. 2 verfahren. Die Stabilisierung erfolgte mit 100 ml/h einer Lösung von 6 g/l Phenothiazin

DE 100 64 641 A 1

und 1 g/l 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl in Acrylsäure.

[0103] Die Destillation mußte nach ca. 450 Stunden Betriebsdauer wegen Polymerisatbildung im Verstärkerteil und der Bildung eines schwarzen Belags im Abtriebsteil der Kolonne abgebrochen werden. Der Verdampfer war stark belegt.

5

Beispiel 6

[0104] Es wurde wie in Bsp. 2 verfahren. Die Stabilisierung erfolgte mit 100 ml/h einer Lösung von 5 g/l Phenothiazin, 2 g/l Hydrochinonmonomethylether und 0,1 g/l Mangandiacetat (2% bezogen auf Phenothiazin) in Acrylsäure.

10 [0105] Nach ca. 700 Stunden Betriebsdauer zeigten weder Kolonne noch Verdampfer Anzeichen von Polymerisatbildung.

Beispiel 7

15 [0106] Es wurde wie in Bsp. 2 verfahren, jedoch wurden dem Zulauf der Rektifikationskolonne 2000 ppm Aceton zugesetzt.

[0107] Nach ca. 700 Stunden Betriebsdauer zeigten weder Kolonne noch Verdampfer Anzeichen von Polymerisatbildung.

20 [0108] Dieses Beispiel zeigt, daß bei erfindungsgemäßer Stabilisierung der Gehalt an Aceton und Aldehyden keinen Einfluß auf die Polymerisatbildung hat.

Patentansprüche

- 25 1. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, durch heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation mindestens eines C₃-Vorläufers mit molekularem Sauerstoff wobei man das entstehende, Acrylsäure enthaltende Produktgasgemisch abkühlt und in der Folge entweder einer fraktionierenden Kondensation oder einem Rektifikationsprozeß unterwirft, **dadurch gekennzeichnet**, daß man im Kolonnenkopf oder im Bereich des Kolonnenkopfes der Rektifikations- beziehungsweise Kondensationskolonne(n) Phenothiazin und mindestens eine phenolische Verbindung einbringt.
- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich zu Phenothiazin und mindestens einer phenolischen Verbindung mindestens ein Metallsalz einbringt.
3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das heiße, Acrylsäure enthaltende Produktgasgemisch nach Abkühlung in einen Absorptionsprozeß und die so erhaltene Acrylsäure enthaltende Flüssigkeit rektifiziert wird.
- 35 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die aus dem Absorptionsprozeß erhaltene Acrylsäure enthaltende Lösung einem Desorptionsprozeß unterworfen wird und die so erhaltene Acrylsäure enthaltende Flüssigkeit rektifiziert wird.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Quench und/oder Absorptionsmittel ein Gemisch aus Diphenylether und Biphenyl verwendet wird.
- 40 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch zusätzlich 0,1 bis 25 Gew.-% eines ortho-Phthalsäureesters enthält.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als phenolische Verbindung mindestens ein Mitglied der Gruppe bestehend aus Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2,6-di-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2-Methylhydrochinon und 6-tert.-Butyl-2,4-dimethylphenol verwendet wird.
- 45 8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als phenolische Verbindung Hydrochinonmonomethylether verwendet wird.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Stabilisatormenge so wählt, daß die Phenothiazin-Konzentration in der isolierten Acrylsäure 50- 1000 Gew. ppm und die Konzentration an der phenolischen Komponente 10-1000 Gew. ppm beträgt.
- 50 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallsalz mindestens eine Mangan-, Cer- oder Kupferverbindung verwendet wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallsalz mindestens eine Verbindung der Gruppe bestehend aus Manganacetat, Ceracetat, Kupferacetat, Kupferdimethyldithiocarbamat, Kupferdiethyldithiocarbamat, Kupferdiäthylthiocarbamat und Kupfersalicylat verwendet wird.
- 55 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallsalz Manganacetat verwendet wird.
13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es in Abwesenheit einer N-Oxylverbindung durchgeführt wird.

60

65